

Marta Kisiel¹, Dawid Bochnak², Beata Jastrzębska²,
Karolina Mostowik², Marta Pufelska²,
Bartłomiej Rzonca², Janusz Siwek²

Received: 21.03.2018

Reviewed: 15.05.2018

¹ Uniwersytet Jagielloński, Instytut Nauk Geologicznych
ul. Gronostajowa 3a, 30–387 Kraków

² Uniwersytet Jagielloński, Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej
ul. Gronostajowa 7, 30–387 Kraków

m.kisiel@doctoral.uj.edu.pl; j.siwek@uj.edu.pl; b.rzonca@uj.edu.pl

SKŁAD CHEMICZNY WÓD ŹRÓDLANYCH W MASYWIE POŁONINY WETLIŃSKIEJ

Chemical composition of spring water in the Polonina Wetlinska massif

Abstract: The aim of the study was to determine chemical composition of spring water in the Polonina Wetlinska massif (High Bieszczady Mountains) and to identify the natural factors controlling spatial variability of groundwater chemistry. Thirty five spring water samples were collected in September 2017. The spring water was characterized by similar, weak alkaline pH (6.8–8.1) and a relatively wide range of ions concentration (57–208 mg·dm⁻³). Strong, positive correlation was showed between specific conductivity (SC) and main ions: HCO₃⁻, Ca²⁺, SO₄²⁻, Mg²⁺, which shaped the water chemistry most likely due to dissolution of bedrock. K⁺, Cl⁻, NO₃⁻ showed weak or no correlation with SC. The origin of nutrients in the groundwater might have been connected with organic matter conversion into inorganic substance. Two groups of springs were distinguished: 1st group with lower SC and lower concentration of main ions and 2nd group with relatively higher SC. Springs with the lower SC are located on the NE slope of the Polonina Wetlinska, where flysch layers dip towards the same direction as the slope. These conditions promote relatively fast water flow and short residence time within aquifer. On the contrary, discordance of flysch layers dip and slope exposure may cause the relatively longer contact of groundwater with a bedrock and enrichment water with the geogenic ions.

Key words: chemical composition, groundwater, Bieszczady Mountains, Carpathians.

Wstęp

Źródła jako miejsca wypływu wód podziemnych są ciekawymi obiektami przyrodniczymi, a ich funkcjonowanie i cechy wód odzwierciedlają procesy zachodzące w obrębie aktywnej strefy wymiany wód podziemnych. Parametry fizykochemiczne wód źródlanych, takie jak temperatura, przewodność elektrolityczna właściwa, odczyn, a także skład chemiczny, świadczą pośrednio o czasie i drogach krążenia wód podziemnych. W połączeniu z monitoringiem wydajności źródeł, parametry te, mogą dostarczyć informacji o zasobności zbiorników wód podziemnych.

Skład chemiczny wód podziemnych może być kształtowany zarówno przez czynniki naturalne jak i antropogeniczne (Górnik i Szczerbińska 2015; Malata 2015; Siwek i in. 2011). Objęte ochroną obszary górskie, cechujące się ograniczoną działalnością człowieka, są w minimalnym stopniu narażone na zanieczyszczenia antropogeniczne. Praktycznie, na szerszą skalę jedynie zanieczyszczenia atmosferyczne mogą potencjalnie wpływać na ewentualną zmianę naturalnego składu chemicznego wód w tych obszarach (Strohbach i in 2009; Siwek i Rzonca 2009; Małek i in. 2010). Najważniejszym czynnikiem kształtującym chemizm wód podziemnych jest budowa geologiczna (Żelazny i in. 2011; Siwek i in. 2013, Żelazny i in. 2013). Infiltrująca woda opadowa, wchodząc w reakcje ze składnikami gleby i skał, zmienia swój skład chemiczny. Dynamika tych reakcji i rozpuszczalność składników zależą od porowatości ośrodka, rozmiarów i rodzajów ziaren mineralnych, stopnia zwietrzenia skał, temperatury oraz agresywności krążących wód (Małecka 1989; Macioszczyk i Dobrzyński 2007; Żelazny i in. 2011). Oprócz czynników abiotycznych, na skład chemiczny wód źródłanych wpływa także rodzaj szaty roślinnej oraz jej sezonowa aktywność (Małek i Gawęda 2006; Małek i in. 2010; Siwek i in. 2013; Wolanin 2014; Żelazny i in. 2017).

Skład chemiczny wód źródłanych stanowi zatem cenną informację o drogach krążenia i mechanizmie zasilania wód podziemnych. W Bieszczadach Wysokich dotychczasowe badania podejmujące tę problematykę koncentrowały się głównie w zlewni Górnej Włosatki (Rzonca i in. 2008; Siwek i in. 2009; Siwek i Rzonca 2009; Siwek i in. 2011) oraz na obszarze Połoniny Wetlińskiej (Lasek i in. 2012; Kisiel i in. 2015; Mocior i in. 2015; Mostowik i in. 2016). Szczegółowe kartowanie przeprowadzone na Połoninie Wetlińskiej wykazało, że jest to obszar wyjątkowo interesujący pod względem krenologicznym (ok. 50 źródeł/km²) (Lasek i in. 2012). Co prawda większość wypływów odznacza się tam niewielką wydajnością i ma okresowy charakter, jednakże stwierdzono także 52 wypływy o znacznych jak na warunki fliszowe wydajnościach od 1 do 19,2 dm³·s⁻¹ (Mocior i in. 2015; Mostowik i in. 2016). Szczelinowo-porowy charakter zbiorników wód podziemnych (Królikowski i Muszyński 1969), lokalnie bardziej zasobnych dzięki zwiększonej gęstości szczelin i uskoków, potwierdziły szczegółowe badania temperatury i wydajności stałych źródeł. Temperatura wód źródłanych w ciągu roku charakteryzuje się niewielką amplitudą (0,5–2°C), co sugeruje, że pomimo małych powierzchni zlewni topograficznych i położenia źródeł powyżej 900 m n.p.m., wypływy te zasilane są ze stosunkowo dużego zbiornika, znajdującego się na głębokości wystarczającej do zachowania jego bezwładności termicznej (Kisiel i in. 2015; Mostowik i in. 2016).

Celem pracy jest określenie składu chemicznego wód źródeł Połoniny Wetlińskiej oraz identyfikacja czynników decydujących o przestrzennym zróżnicowaniu właściwości wód źródłanych na Połoninie.

Obszar badań

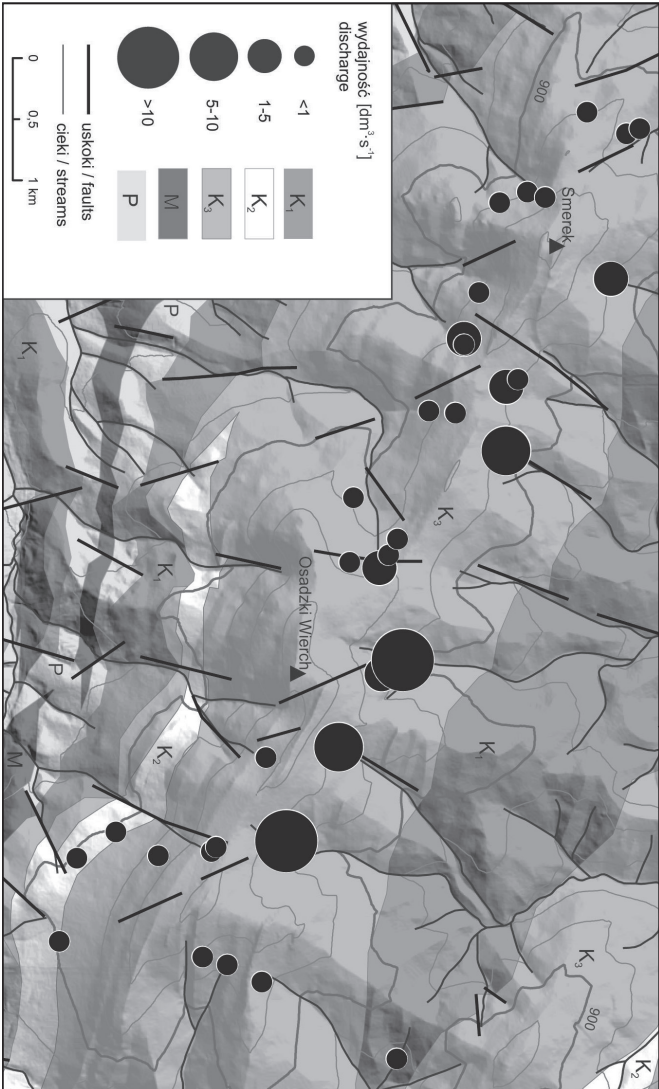
Bieszczady Wysokie znajdują się na granicy dwóch jednostek strukturalnych: jednostki śląskiej oraz nasuniętej na nią od południa, jednostki dukielskiej. Dominującą formacją na tym obszarze są warstwy krośnieńskie dolne. Wśród nich wyróżniają się gruboławicowe piaskowce otryckie, budujące grzbiety Połonin (Haczewski i in. 2007; Rubinkiewicz i Tomaszczyk 2016). Strome stoki i fliaszowe podłoże skalne determinują szybki odpływ powierzchniowy (Dynowska 1984; Chowaniec 1998–1999; Łajczak 1996). Bieszczady wykazują niski potencjał zasobności w wody podziemne, ale lokalne deformacje tektoniczne mogą się przyczyniać do wzrostu tego potencjału (Lasek i in. 2012; Mostowik i in. 2018). Niska porowatość (2–8%) oraz niski współczynnik filtracji piaskowców budujących warstwy krośnieńskie sprawia, że krążenie wód odbywa się głównie wzdłuż szczelin i spękań ciosowych (Królikowski i Muszyński 1969, Chowaniec i in. 1983; Kuśmierk i Semyrka 2003; Chowaniec 2009; Mocior i in. 2015).

Dane i metody

Badania terenowe przeprowadzono między 25 a 30 września 2017 roku. Podczas prac jednorazowo pobrano próbki wody z 35 źródeł położonych na wysokości od 750 do 1160 m n.p.m. w obrębie Połoniny Wetlińskiej (Ryc. 1). Równocześnie z poborem próbek wykonywano pomiar wydajności źródeł metodą wolumetryczną. W miejscach wypływu wód zmierzono przewodność elektrolityczną właściwą (PEW) i temperaturę wody. Pomimo że suma opadów we wrześniu 2017 była wyższa niż średnia z wielolecia (Tab. 1), stan nawilżenia zlewni w okresie prac terenowych oceniono na przeciętny. Probki zostały pobrane po 4–5 dniach od ostatniego opadu i wezbrania, po opadnięciu stanów wód na ciekach odwadniających Połoninę Wetlińską (Ryc. 2).

Prace laboratoryjne obejmowały wykonanie oznaczeń stężeń jonów: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , F^- , Br^- za pomocą chromatografu jonowego ICS–2000 firmy Dionex. Średni błąd analizy wyniósł 0,7% (maksymalnie do 2,3%). Zawartość krzemionki została oznaczona za pomocą testu na obecność krzemianów firmy Merck (testy Spectroquant@ 1.14794.0001). Zawartość zdysocjowanej krzemionki (w postaci błękitu krzemomolibdenowego) oznaczono za pomocą spektrofotometru DR 5000 HACH–Lange.

Na etapie prac kameralnych wykorzystano metodę k-średnich analizy skupień (Ashley i Lloyd 1978; Labus i Szendera 2003; Woocay i Walton 2008). W analizie uwzględniono standaryzowaną wartość równoważnikowego udziału poszczególnych jonów w sumie anionów i kationów a także standaryzowane wartości temperatury wody, odczynu i przewodności elektrolitycznej właściwej.



Ryc. 1. Wydajność badanych źródeł w dniach 29–30.09.2017 r. na tle budowy geologicznej Poloniny Wetlińskiej (mapa geologiczna na podstawie: Mastella i Tokarski 1995); K₁ – warstwy krosnieńskie piaskowcowo-lupkowe, K₂ – warstwy krosnieńskie łupkowo-piaskowcowe, K₃ – warstwy krosnieńskie piaskowce odkryte, M – warstwy menilitowe, P – warstwy przejściowe.

Fig. 1. Discharge of studied springs in 29–30.09.2017, superimposed on geological map (geological map source: Mastella and Tokarski 1995); K₁ – Krosno Beds (sandstone-shale horizon), K₂ – Krosno Beds (shale-sandstone horizon), K₃ – Krosno Beds (Oryt Sandstone), M – Menilitite Beds, P – Transitional Beds.

Tabela 1. Miesięczne sumy opadów atmosferycznych w Bieszczadach w okresie poprzedzającym okres poboru próbek na tle średniej sumy opadów z wielolecia 1986–2015.

Table 1. Monthly precipitation totals in the Bieszczady Mountains before sampling in the relation to average monthly precipitation totals in Stuposiany and Lutowska rain gauge in the period 1986–2015.

Posterunek <i>Rain gauge</i>	Wysokość [m n.p.m.] <i>Altitude [m a.s.l.]</i>	Miesięczne sumy opadów w 2017 r. [mm] <i>Monthly precipitation totals in 2017 [mm]</i>			
		czerwiec <i>June</i>	lipiec <i>July</i>	sierpień <i>August</i>	wrzesień <i>September</i>
Górna Wetlinka*	830	175	136	68	198
Połonina Wetlińska	1228	146	121	42	187
Stuposiany	550	137	116	41	143
		Średnie miesięczne sumy opadów w latach 1986–2015 [mm] <i>Average monthly precipitation in the period 1986–2015 [mm]</i>			
		czerwiec <i>June</i>	lipiec <i>July</i>	sierpień <i>August</i>	wrzesień <i>September</i>
Stuposiany	550	121	133	102	106
Lutowiska	615	118	120	132	102

*własny posterunek opadowy, pozostałe posterunki z sieci IMGW-PIB

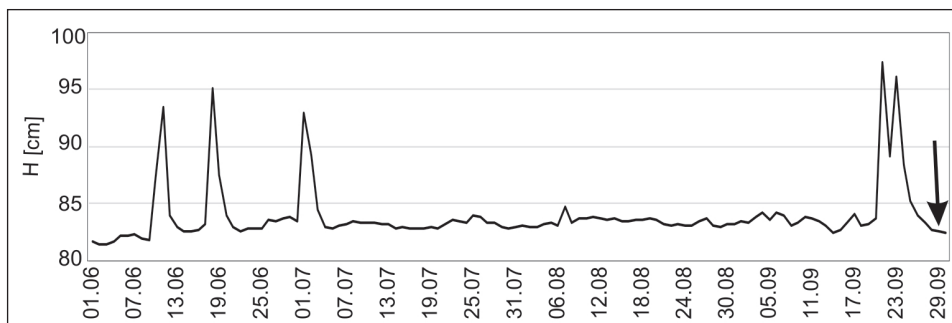
*authors own data, the other data came from IMGW-PIB rain gauge

Jako miarę odległości między skupieniami przyjęto odległość euklidesową. Jako miarę korelacji między analizowanymi parametrami przyjęto nieparametryczny współczynnik korelacji Spearmana (Spearman 1904). Jako poziom istotności wszystkich analiz statystycznych przyjęto $p < 0,05$.

Wyniki

Wydajność badanych źródeł wynosiła od mniej niż $0,1 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ do $14 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Ryc. 1). Ogólna mineralizacja wód była zróżnicowana i wynosiła od 57 do $208 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Odczyn wszystkich próbek był podobny – od obojętnego do słabo zasadowego (6,8–8,11). Temperatura wód była silnie zróżnicowana od $5,3$ do $12,1^\circ\text{C}$, jakkolwiek 75% źródeł miało temperaturę wody niższą niż $8,3^\circ\text{C}$. Temperatura źródeł wykazywała silny, ujemny związek z wydajnością (Tab. 2).

Generalnie skład chemiczny badanych wód był słabo zróżnicowany. Największy udział w kształtowaniu chemizmu wód miały jony HCO_3^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} (Ryc. 3). Jonami o niewielkim udziale w mineralizacji były Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- . Według klasyfikacji Szczukariewa-Prikłóńskiego 60% badanych wód źródłanych



Ryc. 2. Stany wody potoku Rzecka w profilu w Suchych Rzekach w okresie 1.06.2017–30.09.2017; strzałką zaznaczono datę poboru próbek; własny posterunek wodowskazowy.
Fig. 2. Water level of Rzecka stream in Suche Rzeki gauging site (1.06.2017–30.09.2017); the arrow points sampling date; own gauge site.

należało do typu wód trzyjonowych HCO_3^- –Ca–Mg, 35% do czterojonowych HCO_3^- – SO_4^{2-} –Ca–Mg a pozostałe 5% stanowiły proste wody dwujonowe HCO_3^- –Ca. Spośród wymienionych jonów największym zróżnicowaniem stężeń charakteryzowały się HCO_3^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} oraz NO_3^- (Ryc. 4). Pozostałe jony miały zbliżone do siebie stężenia we wszystkich analizowanych próbkach. Niewielkim zróżnicowaniem odznaczała się także zawartość krzemionki ($3\text{--}7\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Przewodność elektrolityczna właściwa badanych wód nie była zależna od wydajności ani od temperatury źródeł. Stwierdzono natomiast silny, dodatni związek korelacyjny PEW ze stężeniem następujących jonów: Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , F^- . Wzrost mineralizacji wód wiązał się więc zawsze ze wzrostem stężenia tych właśnie makroelementów. Z kolei jony K^+ , NO_3^- a także Cl^- wykazywały słabą lub nieistotną statystycznie korelację z PEW (Tab. 2).

Pomimo generalnie niewielkiego zakresu zróżnicowania stężeń poszczególnych jonów badane źródła wykazują wewnętrzne zróżnicowanie cech fizykochemicznych. Przeprowadzona analiza skupień, grupująca poszczególne przypadki (źródła) na podstawie udziału poszczególnych składników w równoważnikowej sumie jonów, wskazuje na dwie wyodrębniające się grupy źródeł, przy czym grupę pierwszą rozbito na dwie podgrupy (Ryc. 5).

Metodą k-średnich analizy skupień przeprowadzono grupowanie przypadków (źródeł), zakładając *a priori* istnienie trzech wydzielen – a więc dwóch głównych grup, z których pierwsza składa się z dwóch podgrup – zgodnie z wynikami analizy skupień metodą Warda (Ryc. 5). Cechami wyraźnie różnicującymi oba wydzielone były przewodność elektrolityczna, odczyn wód oraz stężenie jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} i HCO_3^- i SO_4^{2-} (Ryc. 6). Źródła należące do grup 1a i 1b odznaczały się wyraźnie niższym stężeniem tych jonów niż w grupie 2. Natomiast obie wydzielone grupy odznaczały się zbliżonym stężeniem jonów K^+ , Cl^- , NO_3^- oraz zbliżoną zawartością krzemionki. Nie stwierdzono wyraźnego związku wydzielonych grup z wydajnością źródeł.

Tabela 2. Korelacja rangowa Spermana ($p \leq 0,05$) przepływu, cech fizycznych i chemicznych badanych źródeł.

Table 2. Spearman rank correlation ($p \leq 0.05$) between discharge, physical and chemical parameters of studied springs.

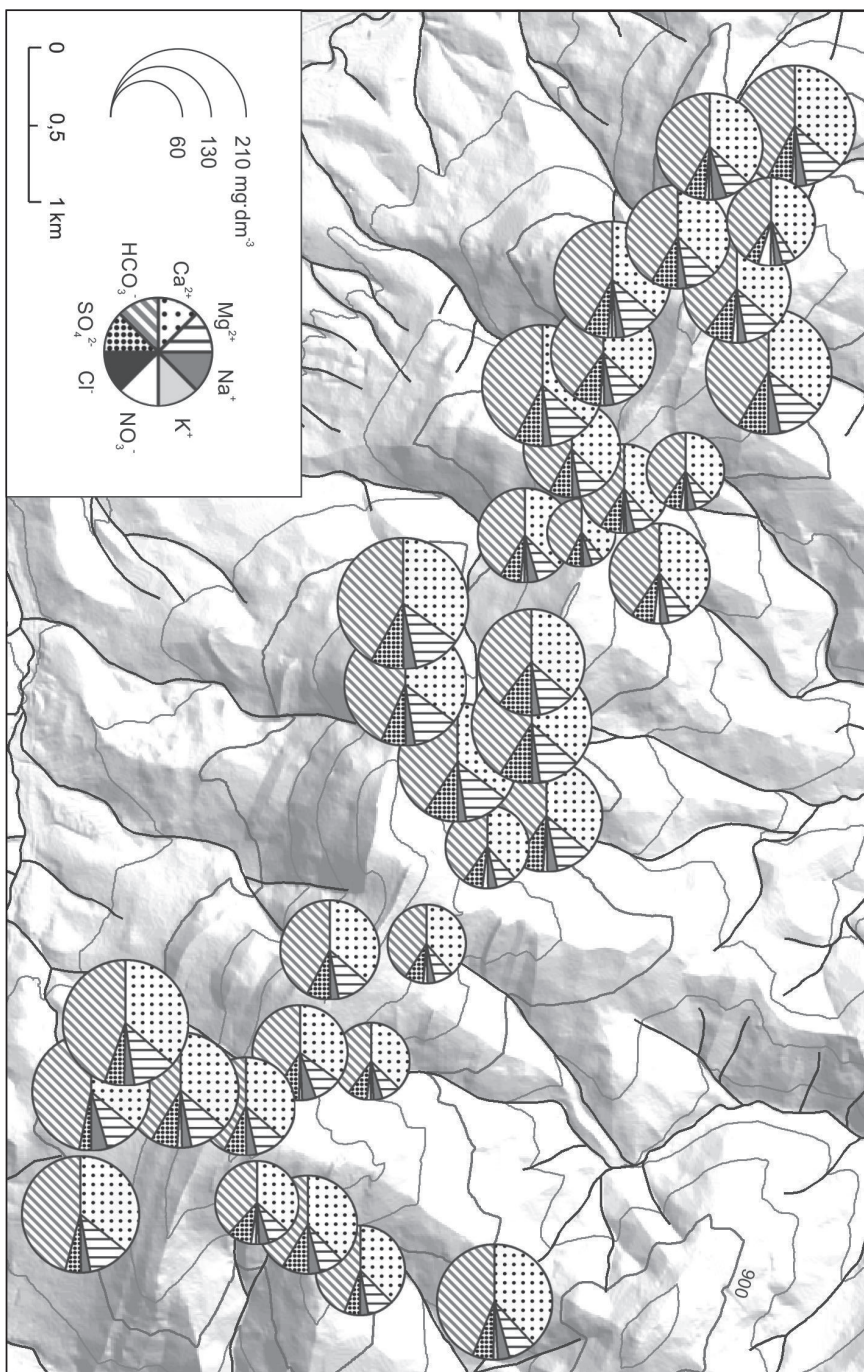
	Q	pH	Temp.	PEW	SiO ₂	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
pH	n.s.												
Temp.	-0,71	n.s.											
PEW	n.s.	0,81	n.s.										
SiO ₂	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.									
Ca ²⁺	n.s.	0,82	n.s.	0,98	n.s.								
Mg ²⁺	n.s.	0,76	n.s.	0,97	n.s.	0,92							
Na ⁺	n.s.	0,61	n.s.	0,74	n.s.	0,76	0,65						
K ⁺	n.s.	0,56	n.s.	0,53	n.s.	0,61	0,41	0,51					
HCO ₃ ⁻	n.s.	0,84	n.s.	0,98	n.s.	0,98	0,95	0,78	0,50				
SO ₄ ²⁻	n.s.	0,58	n.s.	0,79	n.s.	0,75	0,82	0,51	0,50	0,70			
NO ₃ ⁻	0,39	n.s.	-0,67	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0,42	n.s.	n.s.		
Cl ⁻	n.s.	0,47	n.s.	n.s.	n.s.	0,38	n.s.	0,40	0,71	n.s.	n.s.	0,56	
F ⁻	n.s.	0,70	n.s.	0,87	n.s.	0,83	0,90	0,70	n.s.	0,89	0,64	n.s.	n.s.

n.s. – nieistotne statystycznie / *non-statistically significant*

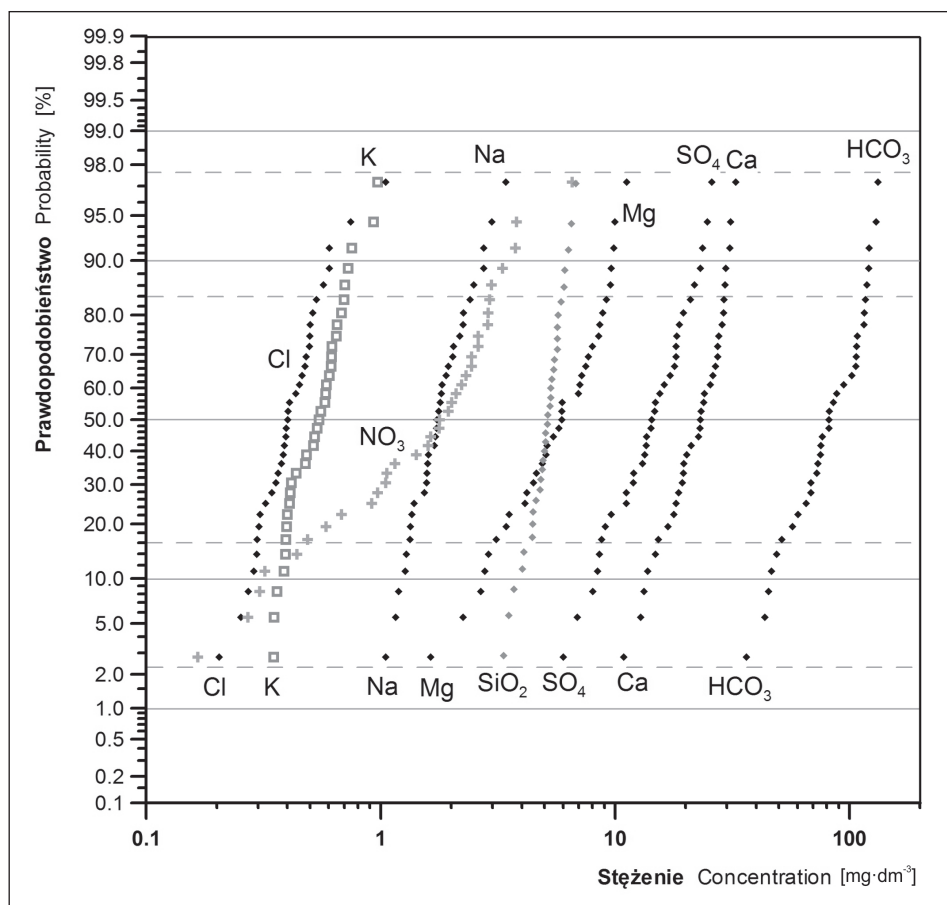
Wydzielone w analizie skupień grupy źródeł nie tworzą klarownych układów przestrzennych. Generalnie druga z wydzielonych grup, w skład której wchodzi źródła o większej mineralizacji i wyższym odczynie wody, obejmowała większość źródeł położonych na południowo-zachodnim stoku, na niższych wysokościach niż grupa 1, jakkolwiek stwierdzone były także i wypływy zlokalizowane tuż pod samą Połoniną, głównie w rejonie Hnatowego Berda (Ryc. 7). W odniesieniu do większości badanych wypływów brak pełnych informacji o ich funkcjonowaniu w ciągu roku. Warto jednak zauważyć, że większość wypływów o najniższej mineralizacji, z grupy 1a, to wypływy o charakterze okresowym a zanik ich wydajności w latach 2010–2017 był kilkakrotnie obserwowany.

Dyskusja

Wody źródlane wypływające ze stoków Połoniny Wetlińskiej w okresie prowadzenia badań charakteryzowały się zróżnicowaną konduktancją od 64 do 248 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, która pomimo wystąpienia opadów atmosferycznych poprzedzających pobór próbek nie różni się znacząco od konduktancji mierzonej w okresie niższych stanów wód (dane niepublikowane). Przeciętna zmierzona wartość PEW ($\text{PEW}_{50\%} = 156,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) wskazuje, że badane wody należą do nisko zminerali-



Ryc. 3. Skład chemiczny wód źródłanych w masywie Poloniny Wetlińskiej w dniach 29–30.09.2017 r.
Fig. 3. Chemical composition of spring water in the Polonina Wetlińska massif (29–30.09.2017).

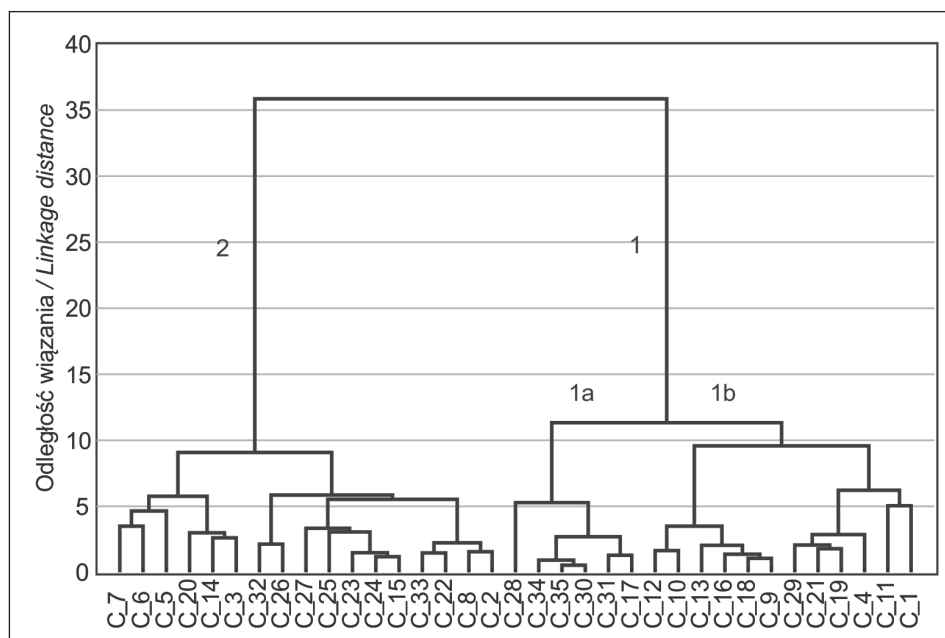


Ryc. 4. Rozkłady zawartości makroskładników w badanych wodach wyrażone w postaci wykresów kumulacyjnych prawdopodobieństwa (liczba próbek $N = 35$).

Fig. 4. Cumulative plots of the distribution of the investigated water major component concentrations (total population of samples analyzed $N = 35$).

zowanych wód słodkich. Podobny stopień mineralizacji wykazują wody źródłane zasilane z warstw piaskowców magurskich w masywie Babiej Góry (Malata i Motyka 2015) oraz w serii wierchowej Tatr (Wolanin 2014). Wody o wyższej mineralizacji, zasilane z warstw krośnieńskich, warstw inoceramowych lub warstw magurskich jednostki magurskiej, były natomiast obserwowane w Beskidzie Wyspowym, w Gorcach oraz w Beskidzie Niskim. Wyższa mineralizacja związana była głównie z wysokimi stężeniami jonów Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- (Lasek 2008; Satora i in. 2010; Krause i in. 2015).

Skład chemiczny analizowanych wód źródłanych jest stosunkowo jednorodny. Są to wody w przewodzie trzyjonowe HCO_3^- -Ca-Mg lub czterojonowe HCO_3^- - SO_4^{2-} -

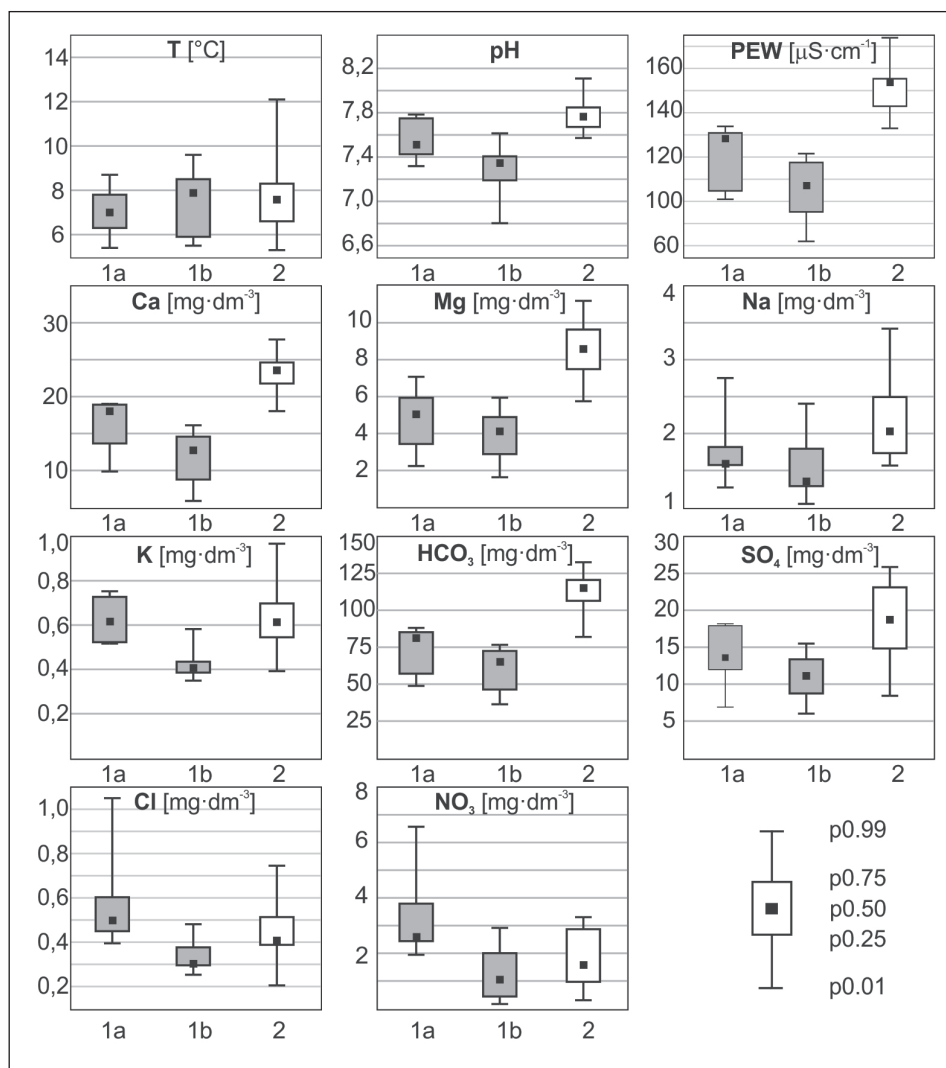


Ryc. 5. Dendrogram grupowania źródeł metodą Warda analizy skupień.

Fig. 5. Dendrogram of springs grouped based on Ward's method case aggregation tree.

Ca–Mg. Taki skład jest typowym składem wód podziemnych krążących w skałach Karpat zewnętrznych (Chowaniec 2009; Siwek i in. 2009; Małata i Motyka 2015) oraz północnych Apeninów zbudowanych z podobnych, fliszowych kompleksów skalnych (Cervi i in. 2015).

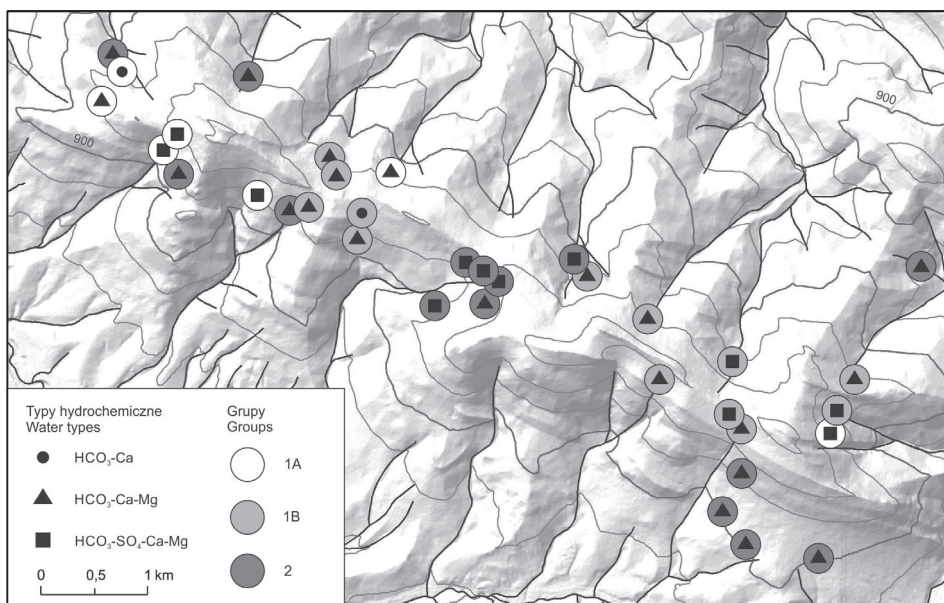
Pomimo jednorodności składu chemicznego wyróżniono dwie grupy źródeł, z czego jedna wykazywała wewnętrzne zróżnicowanie. Niższa mineralizacja i stężenie jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} i HCO_3^- w podgrupach 1a i 1b świadczą, w tych względnie jednorodnych warunkach hydrogeologicznych Połoniny Wetlińskiej, o krótszym czasie krążenia wód zasilających źródła niż w przypadku wypływów z grupy 2. Wyższe stężenia azotanów i potasu w podgrupach 1a i 1b niż w grupie 2 mogły wynikać z większego udziału w zasilaniu tych wypływów płytkich wód infiltracyjnych krążących w pokrywach zwietrzelinowych. W obrębie grupy 1 wyodrębniła się podgrupa wypływów 1a, o podwyższonych względem pozostałych grup stężeniach NO_3^- . Podobne stężenie jonu azotanowego w wodach źródłanych stwierdzane było także w innych częściach Bieszczadów – w zlewni Wołosatki (Siwek i Rzonca 2009; Rzonca i Siwek 2009; Siwek i in. 2013) oraz innych częściach Karpat (Małek i in. 2010; Małata i Motyka 2015) w tym także w wodach zalezionej części zlewni Potoku Kościeliskiego w Tatrach Zachodnich (Żelazny i in. 2017). W literaturze podwyższone stężenia azotanów często wiązane są z obecno-



Ryc. 6. Skład chemiczny i cechy fizykochemiczne wód badanych źródeł w wydzielonych grupach.

Fig. 6. Chemical composition and physicochemical properties of spring water in the aggregation groups.

ściąg ognisk zanieczyszczeń ściekami bytowymi w obszarze zasilania źródeł (Siwek i Pociask-Karteczka 2017), co jednak w przypadku badanych źródeł może mieć jedynie marginalne znaczenie. Na terenach położonych w sąsiedztwie obszarów silnie uprzemysłowionych pochodzenie azotanów może być także związane z zanieczyszczeniami atmosferycznymi (Małek i in. 2010). Jednak monitoring wód opadowych prowadzony w Lesku wskazuje, że stężenia azotanów w opadzie są za-



Ryc. 7. Typy hydrochemiczne oraz wydzielone grupy źródeł.

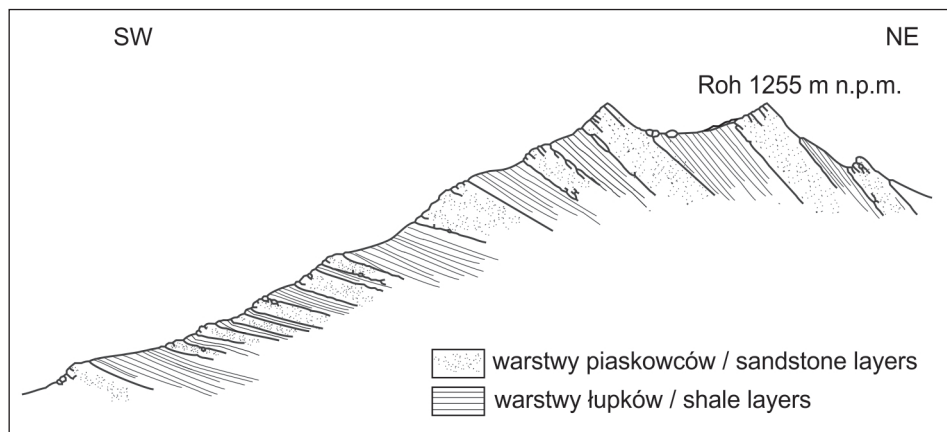
Fig. 7. Water types of spring water and groups of springs.

zwyczaj raczej niskie ($1,2\text{--}4,3\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) (Wyniki badań monitoringowych... 2016). W przypadku badanych źródeł antropogeniczne pochodzenie azotanów wydaje się więc mało prawdopodobne i należy je raczej wiązać z naturalnymi procesami mineralizacji materii organicznej w profilu glebowym (Macioszczyk i Dobrzyński 2007). Po przejściu wód infiltracyjnych przez pokrywę glebową do ośrodka skalnego praktycznie nie następuje dalsze wzbogacanie wód w azotany. Stąd ich niewielki udział w składzie chemicznym wód o najwyższej mineralizacji, których prawdopodobny czas i głębokość krążenia były większe niż w przypadku wód o najniższej mineralizacji.

Przeprowadzone analizy nie wykazały związku przewodności elektrolitycznej właściwej z wysokością bezwzględną ani z wydajnością źródeł. Zauważono natomiast związek PEW z ułożeniem warstw skalnych względem ekspozycji stoku. Źródła o najniższej przewodności (grupa 1) są położone przede wszystkim na północno-wschodnim stoku Połoniny, gdzie warstwy skalne zapadają zgodnie z nachyleniem stoku (Ryc. 8, Mastella i Tokarski 1995). W związku z tym źródła te mogą być zasilane wodami stosunkowo szybko krążącymi wzdłuż ławic lub poprzez spękania ciosowe. Natomiast większość źródeł o najwyższej mineralizacji (grupa 2) znajduje się po południowo-zachodniej stronie Połoniny, gdzie upad warstw jest niezgodny z nachyleniem stoku (Ryc. 8).

Wyższa mineralizacja wypływów na stokach o nachyleniu przeciwnym do upadu warstw może wynikać z dłuższego czasu infiltracji wody opadowej w piaskowce i dłuższego przebywania wody w ośrodku skalnym (Rzonca i in. 2008). Tylko

trzy źródła położone na północnym stoku charakteryzują się konduktancją zbliżoną do przeciętnej lub wyższą. Są to jedne z najbardziej wydajnych źródeł monitorowanych na Połoninie Wetlińskiej, zasilane ze szczelinowo-porowego zbiornika wód podziemnych, którego zasobność jest związana z wtórnymi deformacjami tektonicznymi i przypuszczalnym zasilaniem spoza granic zlewni topograficznych (Kisiel i in. 2015; Mocior i in. 2015; Mostowik i in. 2016).



Ryc. 8. Schematyczny przekrój geologiczny Połoniny Wetlińskiej (za: Krukar 1995, zmienione).

Fig. 8. Schematic geological cross section of Polonina Wetlińska massif (after: Krukar 1995, modified).

Podsumowanie

Przeprowadzone badania pokazują, że wody źródlane wypływające na obszarze Połoniny Wetlińskiej mają stosunkowo jednorodny skład chemiczny. Są to wody słodkie, o odczynie od obojętnego do słabo zasadowego, zaklasyfikowane jako wody tryjonowe $\text{HCO}_3\text{--Ca--Mg}$, rzadziej wzbogacone dodatkowo w jon siarczanowy wody $\text{HCO}_3\text{--SO}_4\text{--Ca--Mg}$. Pochodzenie jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , kształtujących w głównym stopniu mineralizację ogólną, można wiązać z procesami wzbogacania się w kationy wód infiltracyjnych w czasie ich migracji w środowisku skalnym. Z kolei pochodzenie jonu azotanowego w tych warunkach środowiskowych może być związane z procesami rozkładu materii organicznej w górnych częściach profilu glebowego. W obrębie badanych źródeł wyróżniono dwie grupy źródeł, różniących się przede wszystkim przewodnością elektrolityczną właściwą oraz stężeniem jonów kształtujących skład chemiczny. Źródła o wyższych wartościach PEW są zlokalizowane na południowo-zachodnim stoku Połoniny, gdzie infiltrujące wody, spiętrzając się na granicach warstw skalnych zapadających na północny-wschód, mogą przebywać w ośrodku skalnym dłużej niż wody źródeł położonych na przeciwległym stoku.

Podziękowania

Badania zostały sfinansowane ze środków statutowych Instytutu Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego (DS/MND/WGiG/ING/2017/02), w ramach projektu „HydroBieszczady” realizowanego na Wydziale Geografii i Geologii UJ. Autorzy dziękują wszystkim uczestnikom prac terenowych.

Literatura

- Ashley R.P., Lloyd, J.W. 1978. An example of the use of factor analysis and cluster analysis in groundwater chemistry interpretation. *Journal of Hydrology* 39(3–4): 355–364, doi. 10.1016/0022–1694(78)90011–2.
- Cervi F., Corsini A., Doveri M., Mussi M., Ronchetti F., Tazioli A. 2015. Characterizing the Recharge of Fractured Aquifers: A Case Study in a Flysch Rock Mass of the Northern Apennines (Italy). *Engineering Geology for Society and Territory* 3(113): 563–567.
- Chowanec J. 1998–1999. Wody podziemne polskich Karpat Fliszowych. *Folia Geographica*, series *Geographica-Physica* 29–30: 113–133.
- Chowanec J. 2009. Studium hydrogeologii zachodniej części Karpat polskich. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 434: 1–98.
- Chowanec J., Oszczytko N., Witek K. 1983. Hydrogeologiczne cechy warstw krośnieńskich centralnej depresji. *Kwartalnik Geologiczny* 27(4): 797–810.
- Dynowska I. 1984. Przestrzenna zmienność udziału odpływu podziemnego w odpływie całkowitym w dorzeczu górnej Wisły ustalona na podstawie gęstości sieci rzecznej. *Folia Geographica*, series *Geographica-Physica* 16: 25–38.
- Górnik M., Szczerbińska A. 2015. Właściwości fizyczno-chemiczne i jakość wód podziemnych w rejonie Skawiny. *Prace Geograficzne* 140: 79–89.
- Haczewski G., Kukulak J., Bąk K. 2007. Budowa geologiczna i rzeźba Bieszczadzkiego Parku Narodowego. Wyd. Akademii Pedagogicznej, Kraków, 154 ss.
- Kisiel M., Dojrowska I., Kucala M., Rzonca B., Siwek J., Zawilo M. 2015. Termika wód źródłanych w masywie Połoniny Wetlińskiej. *Roczniki Bieszczadzkie* 23: 225–237.
- Krause R., Smieja A., Smieja-Król N., Stebel A., Loch J., Jainta E. 2015. Źródłiska z martwicą wapienną w Dolinie Potoku Jamne w Górcach. *Inżynieria Ekologiczna* 41: 36–45.
- Królikowski B., Muszyński M. 1969. Piętrowa budowa fałdu Suchych Rzek na N od Połoniny Caryńskiej. *Przegląd Geologiczny* 9: 437–441.
- Krukar W. 1995. Bieszczady przewodnik. Pruszków. Olszanica, s. 22.
- Kuśmierek J., Semyrka R. 2003. Zmienność cech zbiornikowych przestrzeni porowo-szczelinowej piaskowców karpaccich i ich kwalifikacja naftowa. *Przegląd Geologiczny* 51 (9): 732–743.

- Labus K., Szendera Ł. 2003. Hydrochemiczna rejonizacja źródeł, przy zastosowaniu analizy skupień, na terenie parku krajobrazowego Gór Opawskich, Zeszyty Naukowe. Górnictwo / Politechnika Śląska 256: 137–142.
- Lasek J. 2008. Chemizm wypływów wód podziemnych w zlewni potoku Ryjak (Magurski Park Narodowy). W: Patryka J., Pociask-Karteczka (red.), Wody na obszarach chronionych. Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej UJ, Kraków, ss. 201–211.
- Lasek J., Dąbek N., Jaśkowiec B., Mocior E., Peek B., Plenzler J., Płaczkowska E., Rzonca B., Siwek J., Wójcik S. 2012. Źródła w Bieszczadach Wysokich. Roczniki Bieszczadzkie 20: 254–267.
- Łajczak A. 1996. Warunki hydrologiczne. W: S. Skiba (red.), Plan ochrony Bieszczadzkiego Parku Narodowego. Operat ochrony przyrody nieożywionej i gleb, Kraków–Ustrzyki Dolne, BdPN, manuskrypt, ss. 12–38.
- Macioszczyk A., Dobrzyński D. 2007. Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. PWN, Warszawa, ss. 447.
- Malata M. 2015. Sezonowa zmienność fizyko-chemiczna źródeł Babiogórskiego Parku Narodowego. Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska 67: 26–39.
- Malata M., Motyka J. 2015. Chemizm wód źródeł w zlewni Markowego Potoku, Babiogórski Park Narodowy. Przegląd Geologiczny 63 (10/2): 912–918.
- Małecka D. 1989. Wpływ opadów atmosferycznych na kształtowanie chemizmu wód w obrębie masywu Tatrzańskiego. Przegląd Geologiczny 37: 504–510.
- Małek S., Gawęda T. 2006. Charakterystyka chemiczna źródeł Potoku Dupniańskiego w Beskidzie Śląskim. Sylwan 3: 39–46.
- Małek S., Astel A., Krakowian K., Opałacz J. 2010. Ocena jakości wód źródłanych w rejonie Skrzycznego i Baraniej Góry. Sylwan 154 (7): 499–505.
- Mastella L., Tokarski A. 1995. Mapa geologiczna Bieszczadzkiego Parku Narodowego 1:50000, Plan ochrony Bieszczadzkiego Parku Narodowego.
- Mocior E., Rzonca B., Siwek J., Plenzler J., Płaczkowska E., Babek N., Jaśkowiec B., Potoniec P., Roman S., Zdziebko P. 2015. Determinants of the distribution of springs in the upper part of a flysh ridge in the Bieszczady Mountains in southeastern Poland. Episodes 38 (1): 21–30.
- Mostowik K., Górnik M., Jaśkowiec B., Maciejczyk K., Murawska M., Płaczkowska E., Rzonca B., Siwek J. 2016. High discharge springs in the Outer Flysch Carpathians on the example of the High Bieszczady Mountains (Poland). Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences 11 (2): 395–404.
- Mostowik K., Rzonca B., Siwek J., Kisiel M. 2018. Potencjał zasobności zbiorników wód podziemnych w Bieszczadach Wysokich. Przegląd Geograficzny 90 (1): 71–88.
- Rubinkiewicz J., Tomaszczyk M. 2016. Objasnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski. Arkusz Wetlina. Warszawa, ss. 25.

- Rzonca B., Kołodziej A., Laszczak E., Macior E., Plenzler J., Płaczkowska E., Rozmus M., Siwek J., Ścisłowicz B., Wójcik S., Ziółkowski L. 2008. Źródła w zlewni górnej Wołosatki w Bieszczadach Wysokich. *Przegląd Geologiczny* 56: 772–779.
- Rzonca B., Siwek J. 2009. Skład chemiczny wód źródeł i młak w zlewni górnej Wołosatki (Bieszczady Wysokie). W: R. Bogdanowicz, J. Fac-Beneda (red.), *Zasoby i ochrona wód. Obieg wody i materii w zlewniach rzecznych*, Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, ss. 373–381.
- Satora S., Bugajski P., Satora P. 2010. Zmienność reżimu wybranych źródeł występujących w obrębie Beskidu Wyspowego i Gorców. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich* 14: 195–206.
- Siwek J., Kołodziej A., Laszczak E., Macior E., Plenzler J., Płaczkowska E., Rozmus M., Rzonca B., Ścisłowicz B., Wójcik S., Ziółkowski L. 2009. Geologiczne i geomorfologiczne uwarunkowania wykształcenia sieci hydrograficznej w zlewni górnej Wołosatki (Bieszczady Wysokie). *Geologia* 35 (2): 249–261.
- Siwek J., Rzonca B. 2009. Tło hydrochemiczne wód w zlewni Górnej Wołosatki w Bieszczadach Wysokich. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 436: 469–474.
- Siwek J., Rzonca B., Jaśkowiec B., Plenzler J., Płaczkowska E. 2013. Natural Factors Affecting the Chemical Composition of Water in the Catchment of Wołosatka Stream (High Bieszczady Mts.). In: Kozak J., Ostapowicz K., Bytnerowicz A., Wyżga B. (eds.) *The Carpathians: Integrating Nature and Society Towards Sustainability*. Environmental Science and Engineering, Springer, Berlin, Heidelberg, p.: 151–160. https://doi.org/10.1007/978-3-642-12725-0_11
- Siwek J., Pociask-Karteczka J. 2017. Springs in South-Central Poland – changes and threats. *Episodes* 40(1): 38–46.
- Siwek J.P., Żelazny M., Chełmicki W. 2011. Influence of Catchment Characteristics and Flood Type on Relationship Between Streamwater Chemistry and Streamflow: Case Study from Carpathian Foothills in Poland. W: *Water Air Soil Pollut* 214: 547–563. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0445-6>
- Spearman C. 1904. The Proof and Measurement of Association between Two Things. *The American Journal of Psychology* 15 (1): 72–101.
- Strohbach M., Audorff V., Beierkuhnlein C. 2009. Drivers of plant species composition in siliceous spring ecosystem: groundwater chemistry, catchment traits or spatial factors? *Journal of Limnology* 68(2): 375–384.
- Wolanin A. 2014. Zmiany cech fizycznych i chemicznych wód źródeł w zlewni Potoku Chochołowskiego (Tatry Zachodnie). *Prace Geograficzne* 138: 45–56.
- Woocay A., Walton J. 2008. Multivariate Analyses of Water Chemistry: Surface and Ground Water Interactions. *Groundwater* 46(3): 437–449. doi. 10.1111/j.1745-6584.2007.00404.x
- Wyniki badań monitoringowych w województwie Podkarpackim w 2015 roku. 2016. IMGW–PIB, Wrocław, ss. 29.

- Żelazny M., Astel A., Wolanin A., Małek S. 2011. Spatiotemporal dynamic of spring and stream water chemistry in a high-mountain area. *Environmental Pollution* 159 (5): 1048–1057.
- Żelazny M., Wolanin A., Płaczowska E. 2013. Hypsometric factors for differences in chemical composition of spring waters of the Tatra National Park. *Polish Journal of Environmental Studies* 22(1): 289–299.
- Żelazny M., Siwek J. P., Fidelus J., Stańczyk T., Siwek J., Rutkowska A., Kruk P., Wolanin A., Jelonkiewicz Ł. 2017. Wpływ wiatrołomu i degradacji drzewostanu na zróżnicowanie chemizmu wód w zlewni Potoku Kościeliskiego w obszarze Tatrzańskiego Parku Narodowego. *Sylwan* 161(1): 27–33.

Summary

The aim of the study was to determine chemical composition of the spring water in the Polonina Wetlińska massif (High Bieszczady Mountains) and to identify the natural factors controlling spatial variability of groundwater chemistry.

The Bieszczady Mountains belongs to the Outer Carpathians which are built of flysch formations. Three layers of Lower Krosno Beds of the Silesian nappe may be identified in the study area: thick-bedded Otryt Sandstone and two types of fine-rhythmic sandstone-shale horizons (Fig. 2). The sandstone which build Krosno Beds is characterized by very low porosity (2–6%) (Królikowski and Muszyński 1969), what decreases hydraulic conductivity (Chowaniec et al. 1983). Under such conditions the seepage of groundwater can occur mainly through the fissures and faults (Mocior et al. 2015).

The Polonina Wetlińska massif is located in the Bieszczady National Park. Therefore, human impact which potentially could have influenced the chemical composition of groundwater (Górnik and Szczerbińska 2015; Malata 2015; Siwek et al. 2011) is limited within the studied area. The most important factors determining the chemical properties of groundwater are geological conditions and vegetation cover (Małek and Gawęda 2006; Małek et al. 2010; Żelazny et al. 2011; Siwek et al. 2013; Żelazny et al. 2013; Wolanin 2014; Żelazny et al. 2017).

For the study 35 springs were selected in the Polonina Wetlińska massif. Discharge and temperature of the spring water were measured during the sampling. Ion concentrations were analyzed using Dionex ICS–2000 ion chromatograph. Silicate concentration was determined with DR 5000 HACH–Lange spectrophotometer using Merck test kits. The classification of spring was conducted using k-mean method of cluster analysis (Ashley and Lloyd 1978; Labus and Szendera 2003; Woocay and Walton 2008). The standardized value of the equivalent share of individual ions in the sum of anions and cations as well as standardized values of water temperature, pH and specific conductivity (SC) were used in the analysis. The non-parametric Spearman correlation coefficient (Spearman 1904) was used

as a measure of the correlation strength. In the statistical analyzes the significance level $p < 0.05$ was assumed.

On September 29–30th, 2017, discharge of the springs ranged between less than $0.1 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ up to $14 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Fig. 2). The spring water was characterized by weak alkaline pH (6.8–8.11). Temperature ranged between 5.3 and 12.1°C . Although ions concentration had a relatively wide range ($57\text{--}208 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), the chemical composition was similar in all studied samples (Fig. 3). The dominant ions were HCO_3^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} (Fig. 3). Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- ions occurred in smaller concentration (less than $7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). The most diversified concentration showed HCO_3^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} and NO_3^- ions. The rest of the components, including silica, had very similar distribution (Fig. 4). Strong, positive correlation was observed between SC and HCO_3^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , F^- concentration, while K^+ , NO_3^- and Cl^- showed weak or no correlation with SC. Although studied springs showed homogenous chemical composition, two aggregation groups were distinguished based on physicochemical properties (Fig. 5 and Fig. 6). No clear spatial distribution pattern of the groups was noticed; however, almost all springs with higher SC (group 2nd) were located on the SW slope of the massif (Fig. 7).

The chemical composition of spring water in the Polonina Wetlinska massif is similar to those of the Wolosatka catchment (Bieszczady National Park) as well other mountain ranges of the Polish Carpathians (Chowaniec 2009; Siwek et al. 2009; Malata and Motyka 2015). Springs chemistry is shaped mainly by HCO_3^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} ions, which likely come from dissolution of flysch formations. Enrichment in nitrate and potassium ions might be related to organic matter decomposition in the soil profiles. Differences in ion concentrations of the spring water between the NE and SW slope of the massif can be controlled by groundwater circulation and residence time in the aquifer. Springs with lower conductivity (groups 1a and 1b) are located on the NE slope where rocks layers dip towards the same direction as the slope (Fig. 8). These conditions favor relatively fast water movement along layers and tectonic fractures, and therefore provide shorter contact of groundwater with bedrock. Springs with higher SC (group 2nd) are located on the SW slope, where the discordance of flysch layers and slope may cause the relatively longer contact of groundwater with a bedrock (Rzonca et al. 2008).